УДК 66.074.5.081.3

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (ОБЗОР)

© 2021 г. Э. Г. Новицкий^{1,*}, С. Д. Баженов¹, А. В. Волков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия *E-mail: ednov@ips.ac.ru

> Поступила в редакцию 18 декабря 2020 г. После доработки 10 марта 2021 г. Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Проведен анализ современных технологий очистки от диоксида углерода различных газовых смесей (природный газ, газы конверсии углеводородов в производствах аммиака и синтез-газа), а также дымовых газов, образующихся при сжигании углеродсодержащего сырья в энергетике. Обсуждены различные направления совершенствования процессов сорбции–десорбции, как с точки зрения расширения круга применяемых аминовых абсорбентов, так и возможности применения аппаратов нового типа – мембранных контакторов с половолоконными мембранами или керамическими трубчатыми элементами. Рассмотрен вариант процесса декарбонизации насыщенного раствора амина при температуре не выше 90°С с применением растворов с концентрацией моноэтаноламина (МЭА) 12%, позволяющий избежать его термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: абсорбция, десорбция, амины, деструкция термоокислительная, мембраны полимерные, половолоконные, керамические, контакторы мембранные

DOI: 10.31857/S0028242121030011

В обзоре рассматриваются проблемы оптимизации технологий очистки от диоксида углерода газовых смесей (природный газ, газы конверсии углеводородов в производствах аммиака и синтез-газа), а также дымовых газов, образующихся при сжигании углеродсодержащего сырья в энергетике. Актуальность этих проблем по-прежнему остается достаточно острой, поскольку эмиссия диоксида углерода в атмосферу постоянно возрастает, достигнув в 2018 г. значений около 35 Гт. Лидерами являются КНР (9.4 Гт), США (5.1 Гт); РФ находится на 5 месте (1.5 Гт) [1]. При этом важно отметить, что в США, например, около половины годовых выбросов диоксида углерода приходится на дымовые газы энергетического сектора [2, 3]. Хотя по некоторым данным в 2019 г. мировая эмиссия осталась на уровне 2018 г. (Financial Times. 11.02.2020.), проблема ее снижения остается актуальной.

Наиболее распространенным способом очистки различных газовых смесей от кислых примесей (сероводород, диоксид углерода) является их абсорбция водными растворами алканоламинов, в первую очередь МЭА, применяемыми уже почти сто лет [4]. Этот базовый процесс успешно используется и в настоящее время, естественно, постоянно совершенствуясь как с точки зрения технологии (расширение перечня применяемых аминов, совершенствование параметров процесса), так и аппаратурного оформления (конструкция абсорберов и десорберов диоксида углерода) [5–9]. Несмотря на очевидные проблемы, характерные для этих процессов (термическая и термоокислительная деградация аминов, коррозия оборудования и трубопроводов), существует обоснованная точка зрения, что они будут востребованы до 30-х годов текущего столетия [10, 11].

К настоящему времени сложилось устойчивое представление о механизме процессов термической и термоокислительной деградации и составе образующихся продуктов [12–14]. Согласно [12] в процессе деградации МЭА образуются такие коррозионно-активные продукты как 2-оксазолидон,

Термостабильные соли	Содержание, мас. % (мг/л)
Оксалаты	0.025 (250)
Сульфаты ^а	0.050 (500)
Формиаты	0.050 (500)
Ацетаты	0.100 (1000)
Тиосульфаты ^а	0.100 (1000)
Хлориды ^а	0.050 (500)

Таблица 1. Состав термостабильных солей (ТСС)

^а Накапливаются при очистке дымовых газов.

дигидроксиэтилмочевина, 1-(2-гидроксиэтил)-2имидазолидон и N-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин. Кроме того, при очистке газов, содержащих кислород (дымовые газы), в системе происходит образование и накопление продуктов окисления аминов (табл. 1), также инициирующих коррозионные процессы [15, 16]. Следует отметить, что образование всех вышеперечисленных продуктов (они получили название термостабильных солей «TCC», или «heat stable salts – HSS» в англоязычной литературе) характерно и для процессов с применением в качестве абсорбента растворов других алканоламинов (диэтаноламин, метилдиэтаноламин и др.).

Вклад ТСС в общие потери МЭА в процессе цикла «абсорбция–десорбция» может достигать 2.2 кг МЭА/кг поглощенного CO₂ [17].

Дальнейшие эволюции состава абсорбционных растворов при температурах в кубовой части десорбера 115–135°С приводят к образованию и



Рис. 1. Влияние температуры и степени карбонизации $\alpha = M_{CO_2}/M_{M \ni A}$ 30%-ного раствора МЭА на коррозию нержавеющей стали [23]: $\blacksquare - \alpha = 0.5$; $\circ - \alpha = 0.25$; $\Delta - \alpha = 0$.

накоплению смолообразных продуктов. Согласно [14] потери МЭА уже при 120°С могут достигать 55.7% за 5000 ч работы, что соответствует практически полной его потере за год (8520 ч) эксплуатации. Это означает, что систему ежегодно необходимо перезагружать свежим раствором МЭА (в скобках отметим, что именно так и происходит на практике). По данным [12, 14] для исключения таких потерь температура в кубе десорбера должна быть не больше 110°С.

В более поздних обзорах [18, 19] также представлены результаты работ по идентификации продуктов деструкции алканоламинов и методов очистки от них рабочих растворов абсорбентов. Следует отметить, что в литературе системно освещены и вопросы коррозии аппаратуры и трубопроводов, обусловленные появлением в растворах аминовых абсорбентов коррозионно-активных продуктов термо- и термоокислительной деструкции [20-25]. В указанных работах последовательно рассмотрены все блоки технологической схемы процессов абсорбции-десорбции, обозначены коррозионно-опасные аппараты и узлы. В [25] показано, что наиболее опасными участками являются нижняя часть абсорбера, где происходит экзотермический процесс поглощения диоксида углерода и температура максимально насыщенного абсорбента может достигать 80°С. Далее с точки зрения коррозии опасным является десорбер (кубовая часть) и затем весь тракт от десорбера до возврата тощего раствора абсорбента в обратный теплообменник, где температура абсорбента составляет 110-135°С. Лабораторные исследования влияния условий процесса на скорость коррозии углеродистой стали [26] показали, что концентрация некарбонизированного ($\alpha = 0$) амина слабо влияет на его коррозионную активность; аналогичная зависимость была показана в [23] на примере нержавеющей стали (рис. 1). Это противоречит общепризнанному мнению о том, что концентрация амина в абсорбционном растворе должна составлять не более 20-30 мас. % [27, 28].

Очевидно, что в исследованном диапазоне температур скорость коррозии линейно возрастает с увеличением температуры карбонизированного раствора МЭА. Так, даже при сравнительно умеренной температуре (50°С) и низкой степени карбонизации раствора ($\alpha = 0.25$), скорость коррозии углеродистой стали составляет около 0.1 мм/г.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема очистки газов от диоксида углерода [39].

Что же касается значений реальных температур (120–135°С) и концентраций диоксида углерода, то, как показали пилотные испытания, коррозия в случае углеродистой стали может составлять несколько мм/г [29]. Это приводит к тому, что 25% эксплуатационных затрат составляют расходы на борьбу с коррозией оборудования и трубопроводов [30–33].

Общепринятый механизм процесса очистки технологических газов от диоксида углерода предполагает наличие двух основных реакций:

$$CO_2 + H_2O + R_1R_2R_3N \rightleftharpoons HCO_3^- + R_1R_2R_3NH^+, (1)$$
$$CO_2 + 2R_1R_2NH \rightleftharpoons R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH^+, (2)$$

где R₁, R₂, и R₃ – алкильные группы или водород.

Реакции, протекающие по механизму (2), являются медленными, поскольку контролируются медленной диссоциацией угольной кислоты с образованием бикарбоната. Поэтому они мало пригодны для процесса очистки дымовых газов. Это связано с тем обстоятельством, что парциальное давление диоксида углерода в них низкое, а скорости потока большие, поэтому абсорбент должен обеспечивать очень высокую скорость абсорбции СО₂. Этим требованиям отвечают именно первичные амины. Напротив, реакции, протекающие по

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

схеме (1), относятся к быстрым. Однако они проходят через стадию образование карбамата, для чего необходим атом водорода при атоме азота, поэтому они возможны только для первичных и вторичных аминов [34–39]. Обобщенная схема очистки дымовых газов представлена на рис. 2.

Типичный состав дымового газа для ТЭЦ, работающей на угле, имеет следующий состав, об. %: CO_2-14 , O_2-5 , N_2-81 ; ppm: $SO_x -300-3000$, $NO_x - 100-1000$, а также 1000-10000 мг/м³ частиц летучей сажи. Типичный состав дымового газа при работе на природном газе содержит, об. %: $CO_2 - 4$, $O_2 - 5$, $N_2 - 1$; ppm: $SO_x - 300-3000$, $NO_x - 100-500$ и ~10 мг/м³ твердых частиц.

Дымовой газ поступает в нижнюю часть абсорбера. Давление газа 1-9 атм. Сверху абсорбера выходит очищенный от СО2 дымовой газ (степень извлечения СО₂ >90%), а снизу – насыщенный СО2 абсорбент. Этот абсорбент проходит через обратный теплообменник, теплоноситель – возвратный тощий (очищенный) абсорбент после десорбера. Нагретый ло 90-110°С насыщенный абсорбент поступает в верхнюю часть десорбера. В этой части десорбера насыщенный СО₂ раствор имеет температуру, которая поддерживается подачей в кубовую часть десорбера через выносной кипятильник пара с температурой 120–130°С. При этом происходит выделение CO₂. Таким образом на выходе из верхней части десорбера абсорбент содержит минимальное количество CO₂. Выделенный CO₂ через холодильник-конденсатор поступает в линию всасывания компрессора, затем при давлениях до 100 атм закачивается, например, в нефтяные скважины для увеличения их отдачи.

При очистке природного газа общая конфигурация технологической схемы сохраняется, однако технологические параметры, естественно, отличаются. Это определяется, с одной стороны, составом и исходным давлением очищаемого природного газа, а с другой – требованиями к составу очищенного газа. Абсорбция кислых газов (H₂S и СО₂) проводится при давлениях до 100 атм, а их содержание может составлять несколько десятков процентов (например, природный газ астраханского месторождения содержит сероводорода около 30 и диоксид углерода – около 20 об. %). Главная цель очистки - минимизация содержания кислых газов. Количественное извлечение H₂S до следовых значений его концентрации обычно происходит, в то время как остаточное содержание СО₂ может составлять 2-3% для обычных применений и 50-100 ррт для производства сжиженного природного газа (СПГ, LNG – Liquefied Natural Gas). В этом случае применяют вторичные или третичные амины [26].

Естественно, что с учетом существенных «родовых» недостатков абсорбционно-десорбционной технологии очистки от CO₂ различных промышленно важных газовых смесей с применением водных растворов аминов (главным образом, моноэтаноламина), продолжаются поиски либо новой технологии, либо способов модернизации имеющейся. Анализ литературных данных показывает, что это касается, с одной стороны, поиска новых аминовых абсорбентов, а с другой – адаптации мембранных технологий и аппаратов.

АДСОРБЦИЯ

Судя по содержанию публикаций процесс адсорбции по-прежнему остается интересным с позиций расширения круга применяемых адсорбентов [40, 41]. Однако в основном эти публикации посвящены исследованию химически модифицированных адсорбентов, в которых в качестве модификаторов применяются, главным образом, все те же органические амины [42-50]. Так в [48] исследована возможность получения эффективных адсорбентов диоксида углерода по достаточно типичной для этих работ схеме. На первом этапе проводится конденсация аминосиланов в порах адсорбента, например, силикагелей и на втором – гидролиз аминосиланов, обеспечивающий их прививку с фиксацией на внутренней поверхности пор. В работе исследованы два аминосилана: (3-аминопропил) триметоксисилан и N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамин. Состав и структура модифицированных адсорбентов были подтверждены данными элементного состава, рентгеновской и ИК-спектроскопии. Удельная адсорбционная емкость модифицированных силикагелей по диоксиду углерода возрастала в среднем в 10-12 раз и достигала высоких значений 470-700 мкмол/г. Следует отметить, что указанные данные авторам удалось получить только при температуре десорбции 600°С, а в области температур ≤150°С десорбция практически не наблюдалась (отметим в скобках, что десорбцию осуществляли в потоке инертного газа). Конечный результат выглядит очень привлекательным, но его практические перспективы сомнительны. Характерно, что и другие публикации на эту тему связаны с модификацией исходных адсорбентов различными комбинациями органических аминов, поэтому трудно представить, что такая технология сможет составить конкуренцию абсорбционным технологиям с применением напрямую растворов аминов. Авторы [51] исследовали альтернативный процесс адсорбции диоксида углерода с применением в качестве адсорбентов активированных углей, полученных из различных целлюлозосодержащих отходов сельскохозяйственных производств. Экспериментальные значения величины энергии активации процесса (≤ 42 кДж/мол СО₂) свидетельствуют по мнению авторов о физическом характере адсорбции.

АБСОРБЦИЯ РАСТВОРАМИ АМИНОВ

Как уже отмечалось выше, наиболее распространенными представителями класса аминов в процессах очистки газовых смесей от диоксида углерода являются моноэтаноламин, диэтаноламин и метилдиэтаноламин. Отмечалось также, что применение этих аминов неизбежно связано с необходимостью

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Растворитель	Концентрация, мас. %, М	СО ₂ нагрузка, мол СО ₂ /мол амин	Растворитель	Концентрация, мас. %, М	СО ₂ нагрузка, мол СО ₂ /мол амин
МЭА	30; (2.5)	0.58, 0.79; (0.47)	Диэтилентриамин	(2.5)	1.83
ДЭА	30	0.50	Триэтилентетрамин	(2.5)	2.1
МДЭА	50; (2.0)	0.52; (0.97)	Тетраэтиленпентамин	(0.5)	3.03
АМП	30	0.80; 0.63	N-(2-Гидроксиэтил)этилендиамин	(2.5)	1.36
ТЭА	30	0,39; 0.27	N,N'-бис(2-Гидроксиэтил)этилендиамин	(2.5)	1.21
3-Амино-1-пропанол	(2.5)	0.83	Пиперидин	(0.5)	1.40
2-Амино-1-бутанол	(2.5)	1.34	2-Метилпиперидин	(0.5)	1.14
1-Амино-2-пропанол	30; (0.5)	0.54; (0.89)	4-Аминопиперидин	(0.5)	1.90
4-Амино-1-бутанол	30; (2.5)	0.59; 0.89	Пиперазин	(0.5)	1.30
5-Амино-1-пентанол	(2.5)	0.83	1-Метил пиперазин	(0.5)	1.19
Этиламин	(2.5)	0.69	<i>транс-</i> 2,5-Диметилпиперазин	(0.5)	1.36
Пропиламин	(2.5)	0,97	N-этилпиперазин	(1.0)	1.43
Бутиламин	(2.5)	1.07	2-(1-Пиперазинил)этиламин	(1.0)	1.90
<i>втор-</i> Бутиламин	(2.5)	0.85	2-(1-Пиперазинил)этан	(1.0)	0.90
Изобутиламин	(2.5)	0.73	Азетидин	(0.24)	2.43
N-пентиламин	(2.5)	0.90	1,4-Диазобицикло [2.2.2] октан	(2.5)	0.83
Гексиламин	(0.1)	2.36	4-(Диметиламино)-2-бутанол	(2.0)	0.98
Этилендиамин	(2.5)	1.28	4-(Дпропиламино)-2-бутанол	(2.0)	0.56
1,3-Диаминопропан	(2.5)	1.27	4-(Дибутиламино)-2-бутанол	(2.0)	0.35
1,2-Диаминопропан	(2.5)	1.16	4-[(2-Гидроксиэтил)(метил)амино]-2-бутанол	(2.0)	0.91
1,4-Диаминопропан	(2.5)	1.42	4-[(2-Гидроксилэтил)(этил)амино]-2-бутанол	(2.0)	0.95
Гексаметилендиамин	(1.5)	1.52	МДЭА	(2.0)	0.83
1,7-Диаминогептан	(2.5)	1.35	Соль аминокислоты (глицина)	(2.0)	0.32

Таблица 2. Перечень аминов-абсорбентов [52], а также концентрация амина и удельная нагрузка СО2

проведения десорбции СО2 при температурах ≥120°С, что приводит к увеличению расхода аминов (обусловленному их термической и термоокислительной деградацией), увеличению энергетических затрат на стадии десорбции и коррозии оборудования. Эти обстоятельства определяли направление активных поисков аминовых абсорбентов, которые являются более термостойкими и одновременно позволяющими понижать температуру десорбции. К настоящему времени известны результаты исследований по применению водных растворов более пятидесяти аминов, включая и довольно экзотические (табл. 2) [52]. Данные таблицы свидетельствуют не только о широте номенклатуры аминов, но также и об их возможностях по удельной нагрузке CO₂ (M_{CO2}/M_{амин}) при температурах абсорбции 22–40°С. Выборочные данные для аминов с прак-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

тически идеальной селективностью абсорбции CO₂/CH₄ 180–1000 (этилендиамин, диэтилентриамин) могут быть интересны при очистке природного газа. С точки зрения поиска термостойких аминов, в первую очередь представляют интерес так называемые стерически затрудненные амины, содержащие разветвленные заместители у атома азота.

Анализ литературы последнего десятилетия свидетельствует, что самым востребованным классом таких соединений являются различные пропаноламины и их комбинации с моноэтаноламином, метилдиэтаноламином и некоторыми другими реально применяемыми аминами [53–58]. В [53] представлены результаты исследований термоокислительной деградация водных растворов следующих аминов: 2-амино-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола (АГМПД), пиперазина (Пз), 2-амино-1,3-пропандиола (ПД), смеси 2-амино-2-метил-1-пропанола (АМП), моноэтаноламина (МЭА) и водного раствора смеси (АГМПД + Пз), а также водных растворов этих же аминов в карбонизированной форме. Общий вывод из анализа приведенных данных состоит в том, что присутствие кислорода и диоксида углерода существенно влияет на степень термоокислительной деструкции различных аминов и их смесей. Так, установлено, что стерически затрудненные амины (АГМПД и АМП) в наибольшей мере устойчивы к термоокислительной деструкции, чем амины с линейными заместителями у атома азота. Однако эти же амины в некарбонизированной форме более подвержены термоокислительной деструкции. В то же время смеси с пиперазином, например, АГМПД, оказались более устойчивыми к термоокислительной деструкции. Поэтому водные растворы смеси 2-амино-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола с пиперазином по мнению авторов могут быть использованы в качестве абсорбентов вместо растворов МЭА в процессах очистки различных газовых смесей от диоксида углерода. Авторы статьи [59] показали, что смеси третичных аминов – 2-(диметиламино)этанола и 3-диметиламно-1-пропанола - с первичными и вторичными аминами являются более активными абсорбентами с точки зрения нагрузки по диоксиду углерода, теплоты абсорбции и имеют более быструю кинетику абсорбции, чем метилдиэтаноламин.

В работе [55] исследована возможность улучшения абсорбции диоксида углерода с применением смесей аминов, включающих МЭА и различные третичные амины (третамин), такие как N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА), N,N-диэтилэтаноламин (ДЭЭА) и 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП). Данные по скорости абсорбции диоксида углерода растворами указанных смесей оказались выше, чем у растворов соответствующих аминов, независимо от типа третичного амина в смеси. При этом наибольшая скорость наблюдалась для смеси состава $3M_{M o A}/3M_{\text{трет-амин}}$ и на нее практически не влиял тип третичного амина. Более того, скорость абсорбции СО2 для указанных смесей состава 3M_{МЭА}/3М_{трет-амин} практически не отличается от скорости абсорбции в растворе состава 5М_{МЭА} при аналогичной температуре и степени нагрузки по $\rm CO_2$. На основании полученных результатов авторы полагают, что оптимальным составом раствора абсорбента, обеспечивающим сочетание максимальной скорости абсорбции $\rm CO_2$ с его конечной концентрацией в насыщенном растворе, является смесь состава $\rm 3M_{MЭA}$ и $\rm 3M_{AM\Pi}$. Эффективность насыщения такого раствора диоксидом углерода выше, чем раствора с суммарной концентрацией $\rm 5M_{MЭA}$.

Эффективность АМП как абсорбента СО₂ была оценена и в работе [60], где представлены результаты сравнительных исследований процессов абсорбции и десорбции диоксида углерода растворами моноэтаноламина, диэтаноламина, метилдиэтаноламина и 2-амино-2-метил-1-пропанола. Десорбцию растворов исследовали в интервале температур 60-110°С в зависимости от удельной нагрузки по СО₂ в аппарате насадочного типа. Наиболее активным в процессе десорбции был раствор АМП с исходной нагрузкой 0.4М_{СО2}/М_{АМП} при температуре 110°С, скорость десорбции которого составила 85×10⁻³ ммол/с (в скобках отметим, что десорбция активировалась продувкой раствора потоком влажного азота). Очевидно, что водные растворы аминопропанолов, включая и их смеси с другими (уже широко известными) аминами, в последние годы являются популярными объектами исследований. Так, Wang T. и Jens K.J. [61-63] провели серию работ, посвященных процессам абсорбции, десорбции и деградации как самого АМП так и его смесей с другими аминами, в т.ч. моноэтаноламином и пиперазином. Особняком, на наш взгляд, стоит публикация [57], в которой представлены результаты исследований процессов абсорбции и десорбции диоксида углерода растворами АМП, проведенных на пилотной установке (табл. 3 и 4).

Привлекает внимание очень высокое соотношение высоты насадки к диаметру – 30 раз (обычно не превышает значения 5–10 раз) [11].

Температура в абсорбере находится на уровне 45–50°С. В десорбере температура составляет около 118°С в кубовой части и стабилизируется на значениях $\approx 100-102$ °С на высоте насадки около 4 м. Здесь привлекают внимание два обстоятельства. Первое – превышение потерь на стадии абсорбции за счет деградации АМП, второе – значительные потери АМП на стадии абсорбции за счет эмиссии (унос амина с отходящим очищенным газом). Все

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Аппараты пилотной установки (насадочные)	Абсорбер	Десорбер
Диаметр, м	0.15	0.10
Высота насадки	4.36	3.89
Насадка	«Sulzer Mellapak 250Y»	«Sulzer Mellapak 250Y»
$T_{\Pi\Pi}, V_{\Pi\Pi\Pi} - 0.019 \text{ m}^3$	Структурированная (удельная поверхность	Структурированная (удельная
	250 м ² /м ³), S насадки = 4.75 м ²	поверхность 250 м ² /м ³)

Таблица 3. Характеристики насадочных аппаратов – абсорбера и десорбера [57]

Таблица 4. Потери от деградации и эмиссии АМП в процессах абсорбции и десорбции

Параметры Единица измерения		Единица измерения	Абсорбция	Десорбция	Всего	
			Деграда	ация		
	АМП	кг/т CO ₂	2.09×10 ⁻³	8.10×10 ⁻⁴	2.90×10 ⁻³	
В том	частей ацетона	_	1.34×10 ⁻⁶	1.36×10 ⁻⁶	2.70×10 ⁻⁶	
числе	4-оксазолидинон	_	2.7×10 ⁻⁶	2.65×10 ⁻⁶	5.35×10 ⁻⁶	
	2,4-лутидин	-	4.24×10 ⁻⁴	4.29×10 ⁻⁶	4.26×10 ⁻⁴	
		Эмиссия				
	АМП	кг/т CO ₂	1.25×10^{-3}	2.45×10 ⁻⁶	1.25×10^{-3}	
В том	частей ацетона	_	7.88×10 ⁻⁹	1.70×10^{-15}	7.88×10 ⁻⁹	
числе	4-оксазолидинон	-	1.56×10 ⁻⁸	3.37×10 ⁻¹⁵	1.56×10 ⁻⁸	
	2,4-лутидин	-	1.11×10 ⁻⁵	1.90×10 ⁻⁸	1.11×10^{-5}	

эти данные серьезно отличаются от известных данных по МЭА, в первую очередь это относится к потерям при десорбции, которые в десятки раз ниже известных данных для МЭА. Авторы объясняют это маломасштабностью эксперимента и полагают, что необходимы исследования с применением более крупных аппаратов.

И, наконец, следует отметить, что есть данные о попытках применения в качестве абсорбентов и соединений, не относящихся к классу алканоламинов. Например, в [64] представлены результаты исследования по применению в качестве абсорбента растворов натриевой соли глицина. Исходное соображение состоит в том, что такой абсорбент (соль аминоуксусной кислоты) исключит его потери за счет уноса как на стадии абсорбции так и десорбции. На основе данных лабораторных исследований очистки дымового газа с применением растворов различной концентрации была сделана попытка реализации этого процесса в промышленных условиях на ТЭЦ в городе Dürnrohr (Австрия), исходя из полученных лабораторных данных по снижению энергозатрат. Применяли водные растворы с концентрацией глицината натрия 15, 25 и 40 мас. %. Однако подтвердить лабораторные результаты в

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

части снижения энергопотребления и удельного расхода абсорбента (7–8 л/м³) не удалось. Лучшим абсорбентом оказался 40%-ный раствор МЭА, исследованный в тех же условиях.

Применение солей глицина для этих же целей описано и в патенте [65]: «Поглотительный раствор для абсорбции диоксида углерода и способ ускорения абсорбции посредством диоксида германия». Водный раствор содержит абсорбент диоксида углерода на основе солей аминокислоты и добавку, активирующую скорость абсорбции, которая представляет собой, например, диоксид германия. В процессе абсорбции диоксид германия оказывает каталитическое действие на стадии реакции диоксида углерода с солью аминокислоты. Концентрация соли аминокислоты составляет 30%, а соотношение концентраций между солью аминокислоты и диоксидом германия находиться в интервале (мас. %): 99.9/0.1-90.0/10.0. По мнению авторов, преимущество предлагаемого способа состоит и в том, что абсорбенты - соли аминокислот - нелетучи, в то время как гетероциклические амины и алканоламины летучи и сбрасываются в окружающую среду вместе с очищенным дымовым газом (унос), что ведет к их потере и нежелательному загрязнению окружающей среды. И, наконец, появились сообщения о применении в качестве абсорбентов соединений класса амидинов [66, 67, 68]. В [66] синтез полиамидина осуществляли в два этапа. На первом этапе [реакция (3)]



αω-диамина (23.8 ммол), ортоэфира смесь (25 ммол) и р-крезола (20 ммол, растворитель) нагревается в реакторе с мешалкой и под азотной подушкой в течение 20 мин при 80°С. Затем температура повышается до 140°С и перемешивание продолжается в течение двух часов для удаления образующихся при поликонденсации спиртов R₃OH. После чего давление в реакторе понижают до 0.2 кПа и в течение одного часа смесь выдерживают при 180°С. Финальная процедура – удаление *п*-крезола – проводится при температуре 200°С. Полученный таким образом олигоамидин используется на втором этапе для синтеза полиамидина методом сополиконденсации с, например, полиэтиленгликолем ([(CH₂)_mO]_n [(CH₂)₂]) по реакции (4):



Фрагменты полиэтиленгликоля в макромолекулах полиамидинового абсорбента обеспечивают его пластичность (см. значения Тg в табл. 5).

С применением полученных полиамидинов было проведено несколько циклов абсорбции–десорбции CO₂ в течение 1500 мин. Механизм процесса абсорбции представлен реакцией (5):

Таблица 5. Состав и свойства полиамидинов

№ п/п	R ₁	R ₂	R ₃	Mn	Tg, °C
1	(CH ₂) ₆	Me	Et	2740	6
2	(CH ₂) ₆	Et	Me	6260	0
3	$(CH_2)_{6}$	<i>i</i> -Pr	Me	3910	-11
4	(CH ₂) ₆	Ph	Me	2160	14
5	$[(CH_2)_2O]_2$	Ph	Me	5730	1
	$(CH_{2})_{2}$				



Абсорбцию проводили при 40°С, а десорбцию – при 80°С при постоянной продувке системы азотом. Степень извлечения СО2 устойчиво составляла ~80%, что обеспечивает преимущество перед аминами и амидинами с низкой молекулярной массой при получении стабильных и регенерируемых абсорбентов диоксида углерода. Данные аналогичного характера были представлены и в [67]. В этой работе исследовали абсорбцию СО2 с применением не линейных, а циклических амидинов, содержащих силатранильные (2,8,9-триоксасилатрициклоундекановые) группы на основе триэтаноламинов. Абсорбцию проводили при 25°С, а десорбцию - при 60°С, причем десорбцию проводили в условиях сдувки СО2 аргоном. Одновременно было показано, что пятичленные циклические амидины, содержащие силатрановые группы типа $R-Si(OCH_2 CH_2)_3N$, также абсорбируют CO₂ в указанных условиях, хотя и не столь активно. И, напротив, ациклические амидины с силатрановыми группами вообще не поглощают СО2. И, наконец, в [68] было показано, что амидины циклической структуры реагируют с диоксидом углерода с образованием (только в присутствии хотя бы следов воды) устойчивого цвиттерион-аддукта с последующим преобразованием его в бикарбонат амидина

(подтверждено данными ИК-спектроскопии) по реакции (6):



В отсутствие следов воды реакция не идет. Подобные попытки найти замену классу алканоламинов столь экзотическими и недешевыми абсорбентами (сегодня 0.1 л линейного амидина стоит около 4 \$, т.е. ~40 тыс. \$/т) лишний раз свидетельствуют об остроте проблемы.

МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Энергичное развитие мембранных технологий предопределило активизацию исследований возможности реализации процессов абсорбции-десорбции диоксида углерода с применением мембранных контакторов. Априори такие аппараты имеют в разы более высокие значения величин удельной поверхности контакта на единицу объема. Еще одно существенное преимущество таких аппаратов состоит в том, их конструкция обеспечивает возможность независимого управления потоками жидкости и газа, что невозможно в случае аппаратов колонного типа, где происходит смешение фаз. Впервые идея применить мембранный контактор с половолоконной мембраной из полипропилена была предложена еще в 1985 г. [69, 70] для удаления диоксида углерода. За прошедшие с тех пор три с половиной десятка лет эта проблема превратилась в самостоятельное направление, которое сегодня включает две обширные ветви – мембранные контакторы с мембранами на основе органических (включая элементоорганические) полимеров и мембранные контакторы на основе керамических мембран. О популярности этого направления свидетельствует, например, и такой факт: в течение одного года (июль и декабрь 2019 г.) опубликованы два обзора на эту тему, содержащих ссылки на 350 публикаций.

Мы остановимся на некоторых публикациях, которые определяют, на наш взгляд, алгоритм ис-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

следований и успех этого направления. Типичная публикация работа содержит все характерные этапы исследований [71].

Выбор материала. Сначала были выбраны плоские (листовые) мембраны по 10 образцов коммерчески доступных плоских мембран на основе 4 различных типов полимеров, а именно: полипропилена (ПП), поливинилдиенфторида (ПВДФ), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и нейлона. Для этих мембран были определены газопроницаемость (N₂, СО₂) и краевой угол смачивания для исходных образцов и после выдержки в 30%-ном растворе моноэтаноламина в течение 2 мес. при температурах 293.15, 313.15 и 353.15 К. Было установлено, что ПТФЭ (5 образцов) показал отличную стабильность во времени по газопроницаемости и несмачиваемости при температурах 313.15 и 353.15 К. ПП (один образец) и ПВДФ (три образца) были устойчивы лишь при 313.15 К и заметно деградировали при 353.15 К. Нейлон оказался нестабильным во всем диапазоне температур. Для дальнейших исследований были выбраны половолоконные мембраны из ПТФЭ.

Модули. С применением полых волокон из ПТФЭ были изготовлены лабораторный и пилотный модули для проведения исследований процесса абсорбции. Параметры аппаратов представлены в табл. 6.

Удельная поверхность для пилотного аппарата составила 1329 м²/м³. Напомним, что для насадочного абсорбера, описанного выше (стр. 16 [57]), оснащенного современной насадкой «Sulzer Mellapak 250У», удельная поверхность составляет всего лишь 250 м²/м³. Методом ртутной порометрии было установлено, что внутренняя поверхность волокон содержит макропоры размером 1-10 мкм (средний размер при этом составлял 5-6 мкм, а средняя пористость 0.28 мл/г). Параметры проведения экспериментов: лабораторный модуль скорость подачи абсорбента до 0.05 л/мин, газа -3 л/мин; пилотный модуль - 0.5-3.3 л/мин и 5-30 л/мин соответственно. Общая рабочая поверхность мембран в пилотном модуле 11.5 м². С применением таких установок авторы верифицировали разработанные модели процесса абсорбции. Результаты экспериментов показали, что модель, предназначенная для описания процесса в лабораторном абсорбере, оказалось корректной. В то

Тип	Лабораторный контакто	Пилотный контактор	
Параметры модуля	Диаметр, <i>D</i> _{вн} , м	1.24×10 ⁻²	0.105
	Длина, <i>L</i> эффективная, м	0.30	0.88
	Длина, <i>L</i> общая, м	0.35	1.0
	Число волокон	119	8521
	Удельная поверхность, м ² /м ³	1331	1329
Параметры волокна	Диаметр <i>D</i> _{вн} , м	4.30×10 ⁻⁴	4.30×10 ⁻⁴
	$D_{ m Hap}$, м	8.70×10 ⁻⁴	8.70×10^{-4}
	Пористость	0.336	0.336

Таблица 6. Параметры контакторов

же время результаты экспериментов на пилотной установке оказались неадекватными. По мнению авторов, это объясняется тем обстоятельством, что предложенная ими плоская 2D модель процесса не учитывает распределение потоков внутри и вокруг волокон пилотного аппарата и нуждается в доработке.

В отличие от приведенного примера в большинстве работ рассматриваются проблемы применения мембранных контакторов и на стадии десорбции. Так, в [72] исследована возможность применения половолоконных мембранных контакторов при абсорбционной очистке технологических потоков от СО₂ водными растворами алканоламинов как на стадии абсорбции, так и на стадии десорбции. В качестве материала мембран (в первую очередь с точки зрения термостойкости) рассматривали политриметилсилилпропин и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Выбрали последний, как более приемлемый по цене. Было проведено моделирование процессов абсорбции и десорбции на основе экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке. Результаты показали возможность уменьшения удельной степени объема аппаратов приблизительно в 4 раза (по сравнению с аппаратами насадочного типа) как на стадии абсорбции, так и десорбции с применением сухих мембран при линейной скорости подачи раствора абсорбента 10⁻⁴–10⁻³ м/с. Применение таких контакторов на стадии десорбции диоксида углерода из насыщенного раствора амина может быть возможным лишь при наличии мембран, устойчивых при температурах выше 120°С к действию компонентов абсорбционных растворов, включая ТСС. При этом отмечается, что качество полых волокон (материалы волокон, соотношение внутреннего и внешнего диаметров, наличие-отсутствие пористости) и технологические параметры процесса (скорости потоков, температуры) должны исключить возможность капиллярной конденсации паров воды, что может привести к изменению состава раствора абсорбента и необходимости постоянной корректировки этого состава. Однако, главный параметр, исключающий перспективность рассмотренной технологии, состоит в том, что она предусматривает все те же минимум 120°С на стадии регенерации МЭА. В большинстве работ этот недостаток предлагается устранить, обеспечив движущую силу процесса выделения абсорбированного диоксида углерода применением вакуума, либо продувки десорбируемого СО2 инертными газами (азот, или даже аргон). Таких публикаций много, они представлены, например, в подробном и объемном обзоре [52]. В качестве типичного примера приведем уже давнюю публикацию [73], в которой описана интенсификация десорбции СО2 из раствора, карбонизированного МЭА путем продувки током азота. Применение вакуума при десорбции СО₂ в мембранном контакторе представлено, например, в [74] на примере карбонизированного раствора МЭА, или в [75] – для растворов ДЭА, а в [76] на примере карбонизированного раствора МДЭА. Как правило, давление в межволоконном пространстве контактора составляло 10-35 кПа.

Интересный подход к проблеме был изложен в работе [77]. Авторы поставили задачу выяснить, как влияют продукты термоокислительной деградации МЭА, такие как щавелевая, уксусная и муравьиная кислоты (компоненты TCC) на работу мембранного контактора с половолоконными мембранами из полипропилена на стадии абсорбции. Когда ПП половолоконную мембрану, предварительно подвергнутую воздействию продуктов разложения амина, используют в мембранном контакторе абсорбции газа, скорость массопереноса СО₂ снижается по сравнению с применением неэкспонированного предварительно ПП-волокна. Было обнаружено, что присутствие щавелевой кислоты снижает скорость массопереноса СО₂ в МЭА, за которой следует муравьиная кислота, а затем уксусная кислота. Авторы считают, что эти кислоты адсорбируются в ПП, изменяя свойства поверхности и уменьшая гидрофобность мембраны. Это, в свою очередь, увеличивает степень смачивания пор мембраны. Циклические эксперименты с применением мембранного контактора-десорбера и раствора, карбонизированного МЭА, содержащего компоненты ТСС, показали, что смачивание пор мембраны увеличивается на 22-31% после 69 ч непрерывного эксперимента. Данные электронной и рентгеновской спектроскопии ПП мембран до и после экспонирования в компонентах ТСС показали, что увеличение смачивания может быть обусловлено как морфологическими так и химическими изменениями в мембране.

В работах [78, 79] описаны процессы сорбциидесорбции в контакторах с капиллярными мембранами. В [80] теми же авторами представлен необычный вариант применения мембранного контактора, а именно, реализация стадий абсорбции диоксида углерода и его последующей десорбции в одном мембранном контакторе. В качестве абсорбента применяли водные растворы аминов (моноэтаноламин, диэтаноламин, 2-метиламино-этанол и 2-амино-2-метил-1-пропанол). Контактор был оснащен ультрафильтрационными мембранами из полиэфирсульфона. На стадии абсорбции внутрь волокон (напорная сторона) подавался раствор абсорбента и модельный газ: смесь СО₂ (5–15 об. %) и остальное N₂). Внутри волокон поддерживалось атмосферное давление, а снаружи (в корпусе контактора) остаточное давление составляло 10-27 кПа. По утверждению авторов, через некоторое время (0.28 с) после смешения потоков и движения их внутри волокна снизу-вверх при температуре 60°С начинается процесс десорбции. По всей высоте контактора диоксид углерода диффундирует через пористую стенку в межволоконное пространство. Одновременно туда же перетекает и некоторое количество абсорбента. Таким образом извлекается 76% диоксида углерода. Основная масса абсорбента, содержащая 24% СО₂, возвращается

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 3. Схема процесса с совмещением процессов абсорбции/десорбции в одном аппарате.

в рецикл. Удельный поток извлекаемого диоксида углерода составлял 1.1×10⁻³ см³/см²·с·см Нg. Эти параметры выделения диоксида углерода были неизменны в течение 4 мес. На рис. 3 представлено схематическое изображение реализации на примере одного волокна. К сожалению, авторы не показали, каким образом можно избежать перетекания раствора амина вместе с диоксидом углерода в межволоконное пространство и масштаба этого процесса.

Еще один пример, заслуживающий внимания, представлен в работе [81], где описан метод формования половолоконных мембран из полисульфона и представлены параметры мембранного контактора, оснащенного полученными мембранами. Формование половолоконных мембран проводили с применением раствора полисульфона в водном N-метилпирролидоне с добавлением 2% этанола. Главное преимущество полученных таким образом полых волокон состоит в том, что они имеют повышенные значения общей пористости (74.9%), но меньшие значения размера пор (Ø_{ср} – 19.3 нм против 24.5 нм). С применением таких волокон были изготовлены контакторы для исследования абсорбции диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина и последующей десорбции карбонизированного раствора. Краткая характеристика модулей: внутренний диаметр 15 мм, высота – 250 мм, число волокон 30. Параметры волокон, мм: внутренний диаметр 0.45-0.50; наружный 0.9-1.0; эффективная длина

Параметры	Модуль 1	Модуль 2	Модуль 3
Диаметр <i>D</i> модуля, см	1.27	1.27	1.27
Диаметр <i>d</i> наружный волокна, см	0.11	0.20	0.11
Диаметр <i>d</i> внутренний волокна, см	0.08	0.16	0.08
Количество волокон	20.00	10.00	35.00
Рабочая длина волокна, см	18.00	18.00	18.00
Сечение модуля, см ²	1.27	1.27	1.27
Сечение потока жидкости, см ²	0.10	0.20	0.18
Сечение потока газа, см ²	1.08	0.95	0.95
Пористость	0.86	0.75	0.75
Удельная поверхность, м ² /м ³	431.00	472.00	806.00

Таблица 7. Параметры полых волокон и модулей [84]

180. Общая поверхность контакта ~85 см². Оптимальные параметры работы контактора в процессе абсорбции были достигнуты при скорости течения раствора МЭА 300 мл/мин и скорость абсорбции СО₂ составила 3.9×10⁻³ мол/м²⋅с, а при десорбции – при скорости подачи насыщенного раствора 200 мл/мин – 2.0×10⁻⁴ мол/м²⋅с.

Следует отметить, что в последние годы становятся актуальными и половолоконные контакторы с применением полых волокон из керамических материалов. Это объясняется их термической и химической стабильностью, а также механической прочностью. В [82] мембранные контакторы с керамическими полыми волокнами были применены для десорбции СО2 из насыщенных растворов МЭА при высоких температурах, когда полимерные мембраны неприемлемы. Керамические половолоконные мембраны на основе оксидов алюминия формовали при температуре 1400°С, они обладают высокой прочностью и гидрофобностью. Подробности изложены в [83, 84]. Эксперимент по десорбции проводили с применением водного раствора МЭА (концентрация 2.5 М/л), концентрация CO_2 составляла $0.45M_{CO_2}/M_{M \to A}$.

Характеристики модулей и керамических волокон представлены в табл. 7.

Исследования процесса десорбции показали, что такие проблемы как захлебывание или нагрузка по газу при использовании контакторов отсутствуют, поскольку потоки газа и жидкости разделены мембраной. Эффективность модуля характеризовали как высоту теоретической тарелки «НТU». Для половолоконного модуля «НTU» зависит от нескольких величин, а именно от скорости потока жидкости, значения коэффициента массопереноса и удельной поверхности. Модуль 3, имеющий самые высокие значения удельной поверхности и фактора упаковки, оказался наиболее эффективным, поскольку сопротивление массопереносу в жидкой фазе для этого модуля оказалось ниже, чем в других, где оно достигало 90% от общего значения. В изученных контакторах объединены лучшие параметры полых волокон (высокие удельные поверхности) и высокая химическая и термическая стабильность, характерная для керамики.

В [85] представлены интересные результаты исследований влияния размера пор и толщины стенки коммерческих микрофильтрационных (МФ) половолоконных мембран, а также керамических половолоконных мембран из оксида алюминия (глинозем), изготовленных авторами в рамках цитируемой работы, на скорость десорбции СО2 из карбонизированного раствора моноэтаноламина. В качестве рабочей жидкости применяли 30% водный раствор МЭА со степенью карбонизации $0.5M_{CO_2}/M_{M \rightarrow A}$. Исходный раствор подавался внутрь половолоконных мембран при атмосферном (98 кПа) давлении, остаточное давление в корпусе модуля (выход диоксида углерода) составляло 1-40 кПа. Температура во всех экспериментах была 40°С скорость подачи раствора составляла 300 мл/мин. В табл. 8 представлены характеристики половолоконных мембран, исследованных в работе.

Здесь следует отметить, что коммерческие МФ мембраны отличаются только размером пор при полной идентичности геометрических размеров, а полученные в цитируемой работе – отличаются и размерами геометрических параметров. Влияние этих различий иллюстрируется данными рис. 4 и 5.

	Лиаметр пор	Толщина	Диаметр	Диаметр	Пористость.	Длина
Название мембран	мембран мкм	мембран,	внутренний,	наружный,	0/0	эффективная,
	Memopuli, MRM	MM	MM	MM	70	MM
МΦ	0.2 ^a	1.5	7.0	10.0	35.0 ⁶	65
МΦ	0.5 ^a	1.5	7.0	10.0	35.0 ⁶	65
МΦ	1.0 ^a	1.5	7.0	10.0	35.0 ⁶	55
Получена согласно	1.6	1.8	8.0	11.6	35.7	52
работев (тонкая)						
Получена согласно	1.6	2.9	8.0	13.8	30.8	62
работе ^в (толстая)						

Таблица 8. Характеристики половолоконных мембран

^а Коммерческие мембраны.

⁶ Приведены значения по наружной части трубок.

^в Согласно «Мембранной Терминологии» это трубчатые мембраны.

Анализ этих данных свидетельствует, что в случае МФ мембран наибольший перенос CO_2 наблюдается для мембраны с меньшим диаметром пор (0.2 мкм), в то время как два образца с большими размерами пор имеют практически одинаково более низкие значения (рис. 4). Более того, в экспериментах с мембраной МФ 0.2 наблюдалось пенообразование на наружной поверхности мембраны при разности давлений 94 кПа, что указывает на то, что десорбция CO_2 происходит уже внутри пор мембранной стенки. Поскольку все МФ мембраны отличаются только размером пор, в порах наименьшего диаметра создается наибольшая поверхность контакта между материалом мембраны и насыщенным раствором. Таким образом, скорость десорбции CO₂ зависит не только (и не столько) от диаметра пор, сколько от интегральной их характеристики – поверхности контакта «раствор–мембрана», а, следовательно, еще и толщины мембраны, в данном случае от толщины ее стенки. Данные по десорбции диоксида углерода с применением толстостенных мембран, полученных в этой работе (рис. 5), подтверждают это. Более того, очевидно, что такие мембраны обеспечивают скорость



Рис. 4. Скорость десорбции СО₂ для МФ-мембран.



Рис. 5. Скорость десорбции СО₂ для мембран согласно работе.

Vanaumanuariuu maaaaaa	Содержание МЭА в водном растворе, мас. % (моль/л)		
ларактеристики процесса	23 (3.77)	17.0 (2.78)	
Нагрузка CO ₂ исходного раствора, г/л	60.0	60.0	
Нагрузка CO ₂ после десорбции г/л	33.0	20.0	
Степень удаления СО ₂ , %	45.0	66.6	

Габлица 9. Результаты промышленных испытаний десорбера тарельча

Таблица 10. Эффективность десорбции СО2 из карбонизированных растворов МЭА различной концентрации [87]

Vanavanuatuuu unauaaaa: uaaan6	Содержание МЭА в водном растворе, мас. % (моль/л)			
Характеристики процесса. десороция CO_2 при $T = 90$ С		7.5 (1.23)	12.0 (1.97)	30.0 (4.92)
Нагрузка СО ₂ исходного раствора	г/л	40.90	65.10	125.60
	моль CO ₂ /моль МЭА	0.74	0.74	0.58
Нагрузка CO2 после десорбции	г/л	15.00	14.00	69.00
	моль CO ₂ /моль МЭА	0.27	0.16	0.32
Степень удаления СО ₂ , %	62.50	78.50	45.00	

десорбции CO_2 на 1–2 порядка выше, чем у МФ-мембран.

Рассмотренные варианты применения мембранных половолоконных контакторов в процессах абсорбции и десорбции диоксида углерода водными растворами аминов позволяют сделать некоторые общие выводы. В отличие от типичных мембранных процессов, например, газоразделения, материал для мембранных контакторов рассматриваемого назначения не должен обладать селективной газопроницаемостью. Более того, в этом случае предпочтительными являются пористые мембраны с асимметричной структурой: микропористый несущий слой (условно с порами микроразмеров на наружной поверхности полого волокна) и тонкопористый (условно с порами ультраразмеров на внутренней поверхности). Такая конструкция половолоконной мембраны позволяет отделять газовую фазу от жидкой в условиях возрастающей поверхности межфазного контакта, что обеспечивает достаточную величину газового потока. Важным преимуществом половолоконных контакторов является и то обстоятельство, что в отличие от применяемых массообменных аппаратов насадочного или тарельчатого типа, в контакторах жидкий и газовый потоки разделены, что является важным технологическим преимуществом. С точки зрения материалов полых волокон, наилучшим является политетрафторэтилен, благодаря высокоустойчивой несмачиваемости. Так, в [86] сообщалось, что волокна из ПТФЭ сохраняют устойчивость в течение 24 недель, т.е. почти полгода. Но у этого материала имеются два недостатка: он дорог и, кроме того, есть серьезные проблемы при формовании из него волокон малого диаметра, поскольку этот материал нерастворим. Наибольший интерес представляют разделительные элементы из керамических материалов, благодаря, в первую очередь, их высокой термостойкости и технологичности применения.

В заключение необходимо представить еще одно направление модернизации технологии десорбции раствора карбонизированного абсорбента. В [11, стр. 285] приведены данные по десорбции диоксида углерода из насыщенных диоксидом углерода растворов моноэтаноламина производительностью 360 м³/ч. Процесс проводили в промышленном десорбере тарельчатого типа диаметром 3.0 м и высотой около 10 м. Были исследованы два раствора с концентрацией МЭА 23% и 17%. Температурные параметры работы десорбера были следующие: насыщенный раствор – 78°C, температура в кубовой части – 115°C температура верхней части – 102°C. Результаты представлены в табл. 9.

Приведенные результаты интересны тем, что для 23%-ного раствора МЭА характерна та же степень удаления СО₂, что и для 30%-ного [10, 12]. Но в случае 17%-ного раствора МЭА степень удаления почти в 1.5 раза выше. Влияние концентрации растворов МЭА на эффективность процесса декарбонизации было изучено в [87]. Полученные результаты представлены в табл. 10.

			Температура °С			
α M /M	80	90	100	110	120	
IVI _{CO2} /IVI _{MЭA}		12	2% (1.97 М/л) МЭА	A		
0.12	0.193	0.441	0.965	1.97	3.93	
0.72	358.8	484.0	652.2	901.2	1188	
	15% (2.26 М/л) МЭА					
0.12	0.180	0.441	1.11	2.54	5.56	
0.70	350.6	462.2	623.5	860.7	1135	
	30% (4.91 М/л) МЭА					
0.2	0.359	0.750	1.60	3.35	6.53	
0.5 ^a	58.19	103.5	188.3	298.4	495.3	

Таблица 11. Равновесное давление CO₂ (кПа) над водными растворами МЭА различной концентрации и степени карбонизации (взято из [88])

^а Максимальное применяемое значение.

Сопоставление данных табл. 9 и 10 позволяет сделать вывод, что уменьшении концентрации МЭА в растворе абсорбента позволяет увеличить степень десорбции диоксида углерода даже при 90°С. Более того, этот эффект наблюдается при более низкой температуре десорбции и наиболее выражен в случае 12%-ного раствора МЭА. Эти данные хорошо согласуются со значениями величин равновесного давления диоксида углерода над растворами МЭА различной концентрации и степени карбонизации табл. 11.

Полученные результаты авторы объясняют образованием в концентрированных (> 20%) растворах МЭА надмолекулярных структур (мицеллярного типа) состава [МЭА–СО₂–H₂O] с наличием водородных связей. Поэтому десорбции диоксида углерода предшествует стадия разрушения этих структур, что увеличивает затраты энергии и, следовательно, необходимость применения высоких (≥ 115°C) температур.

Сделанный анализ проблемы оптимизации очистки различных газовых смесей методом абсорбции диоксида углерода растворами аминов позволяет предположить, что успех может быть достигнут расширением ассортимента применяемых аминов при одновременном снижении их концентрации и реализации процессов адсорбции/десорбции в мембранных контакторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа публикаций главным образом последнего десятилетия, посвященных оптимиза-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ции методов декарбонизации насыщенных диоксидом углерода абсорбционных водных растворов различных аминов можно выделить следующие направления реализации этих процессов.

Расширение круга применяемых аминов с позиций увеличения их термостабильности. На этом направлении очень популярны исследования растворов т.н. «стерически» затрудненных аминов, содержащих в качестве заместителей у атома азота пропильные радикалы изостроения а также их комбинации с традиционно применяемыми моно-, диэтанол- и метиддиэтаноламинами. Следует также отметить, что амины с практически идеальной селективностью поглощения CO₂/CH₄ 800–1000 могут оказаться востребованными при очистке природного газа.

Актуальной становится тема аппаратурного оформления процессов абсорбции–десорбции с применением мембранных контакторов двух типов – половолоконных и трубчатых. Эти аппараты имеют в разы более высокие значения величин удельной поверхности контакта на единицу объема, чем насадочные, а их конструкция обеспечивает возможность независимого управления потоками жидкости и газа, что невозможно в случае аппаратов колонного типа, где происходит смешение фаз.

Предпочтительными являются пористые мембраны с асимметричной структурой: микропористый несущий слой (условно с порами микроразмеров на наружной поверхности полого волокна) и тонкопористый (условно с порами ультраразмеров на внутренней поверхности). Такая конструкция половолоконной мембраны позволяет отделять газовую фазу от жидкой в условиях возрастающей поверхности межфазного контакта, что обеспечивает достаточную величину газового потока.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Новицкий Эдуард Григорьевич ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-9009-2073

Баженов Степан Дмитриевич ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-2010-5294

Волков Алексей Владимирович ORCID: http:// orcid.org/0000-0003-4524-4597

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- British Petroleum Statistical Review of World Energy // 2019. P. 2.
- Inventory of US Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2015 // United States Environmental Protection Agency: Washington, DC. 2017.
- Psarras P.C., Comello S., Bains P., Charoensawadpong P., Reichelstein S., Wilcox J. Carbon capture and utilization in the industrial sector // Environ. Science Technology. 2017. V. 51. № 19. P. 11440–11449. https://doi. org/10.1021/acs.est.7b01723
- 4. Bottoms R.R. Process for separating acidig gases // Patent US № 1783901. 1930. P. 1–6.
- Bailey B.W., Feron P.H.M. Post-combustion decarbonisation processes // Oil & Gas Science and Technology. 2005. V. 60. № 3. P. 461–474. https://doi.org/10.2516/ ogst:2005028
- Liang Z., Rongwong W., Liu H., Fu K., Gao H., Cao F., Zhang R., Sema T., Henni A., Sumon K., Nath D., Gelowitz D., Srisang W., Saiwan C., Benamord A., Al-Marri M., Shi H., Supap T., Chan C., Zhou Q., Abu-Zahra M., Wilson M., Olson W., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Recent progress and new developments in postcombustion carbon-capture technology with amine based solvents // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. Review. 2015. V. 40. P. 26–54. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2015.06.017

- Sreenivasulu B., Gayatri D.V., Sreedhar I., Raghavan K.V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies // Renewable Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 41. P. 1324–1350. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.029
- Abu-Zahra M.R.M., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F. CO₂ capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine // Intern. J. of Greenhouse Gas Control. 2007. V. 1. P. 135–142. https://doi.org/10.1016/ S1750-5836(06)00007-7
- Wang T., Hovland J., Jens K.J. Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture // J. of Environ. Science. 2015. V. 27. P. 276–289. https:// doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037
- Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO₂ capture // Science. 2009. V. 325. № 5948. P. 1652–1654. https:// doi.org/10.1126/science.1176731
- Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа в производствах аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления. М.: ISBN 978-5-98801-33-3, 2011. 285 с.
- Davis J., Rochelle G. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 327–333. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2009.01.045
- Dutcher B., Fan M., Russell A.G. Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013 // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 4. P. 2137–2148. https://doi.org/10.1021/ am507465f
- 14. Moser P., Schmidt S., Stahl K. Investigation of trace elements in the inlet and outlet streams of a MEAbased post-combustion capture process results from the test programme at the Niederaussem pilot plant // Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 473–479. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2011.01.077
- Butwell K.F., Kubek D.J., Sigmund P.W. Alkanolamine treating // Hydrocarbon Processing. 1982. V. 61. № 3. P. 108. OSTI: 5220672.
- 16. Thompson G.J., Frimpong R., Remias J.E., Neathery J.K., Liu K. Heat stable salt accumulation and solvent degradation in a pilot-scale CO₂ capture process using coal combustion flue gas // Aerosol and Air Quality Research. 2014. V. 14. P. 550–558. https://doi. org/10.4209/aaqr.2013.05.0150
- 17. *Kohl A., Nielsen R.* Gas Purification. Fifth Ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1993. P. 41–186.
- Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.L. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review // Intl. J. of

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

306

Greenhouse Gas Control. 2012. V. 10. P. 244–270. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015

- Dumee L., Scholes C., Stevens G., Kentish S. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2012. V. 10. P. 443–455. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2012.07.005
- Nielsen R.B., Lewis K.R., McCullough J.G., Hansen D.A. Corrosion in refinery amine systems // NACE Intl., Corrosion 95. 1995. Paper № 571. P. 1–26. OSTI: 128737.
- Soosaiprakasam I.R., Amornvadee V. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2008. V. 2. P. 553–562. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2008.02.009
- Veldman R.R. Alkanolamine solution corrosion mechanisms and inhibition from heat stable salts and CO₂ // NACE Intl., Corrosio. 2000. Paper № 496. P. 1–13.
- Vazquez R.C., Rios G., Trejo A., Rincon R.E., Uruchurtu J., Malo J.M. The effect of diethanolamine solution concentration in the corrosion of steel // NACE Intl., Corrosion. 2000. Paper № 696. P. 1–11.
- 24. Tanthapanichakoon W., Veawab A., McGarvey B. Electrochemical investigation on the effect of heat-stable salts on corrosion in CO₂ capture plants using aqueous solution of MEA // Industrial Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. № 8. P. 2586–2593. https://doi. org/10.1021/ie050575a
- Kittel J., Gonzalez S. Corrosion in CO₂ post-combustion capture with alkanolamines. A review // Oil & Gas Science Technology. 2014. V. 65. № 5. P. 915–929. https://doi.org/10.2516/ogst/2013161
- 26. Kittel J., Fleury E., Vuillemin B., Gonzalez S., Ropital F., Oltra R. Corrosion in alkanolamine used for acid gas removal: From natural gas processing to CO₂ capture // Materials and Corrosion. 2012. V. 63. № 3. P. 223–230. https://doi.org/10.1002/maco.201005847
- Nielsen R.B., Lewis K.R., McCullough J.G., Hansen D.A. Controlling corrosion in amine treating plants // Proceedings of the 45th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK. 1995. P. 1–33.
- Wagner R., Judd B. Fundamentals Gas sweetening // Proceedings of the 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK. 2006.
- Kittel J., Idem R., Gelowitz D., Tontiwachwuthikul P., Parrain G., Bonneau A. Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies // Energy Procedia. 2010. V. 1, P. 791–797. https://doi.org/10.1016/j. egypro.2009.01.105

- Tems R., Al-Zahrani A. Cost of corrosion in gas sweetening and fractionation plants // NACE Intl., Corrosion. 2006. Paper № 444. P. 1–12.
- 31. Léonard G., Voice A., Toye D., Heyen G. Influence of dissolved metals and oxidative degradation inhibitors on the oxidative and thermal degradation of monoethanolamine in postcombustion CO₂ capture // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. № 47. P. 18121–18129. https://doi.org/10.1021/ ie5036572
- 32. Xiao J., Li C.-W., Li. M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2methyl-1-propanol + monoethanolamine // Chemical Engineering Science. 2000. V. 55. № 1. P. 161–175. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00303-6
- Stowe H.M., Hwang G.S. Fundamental understanding of CO₂ capture and regeneration in aqueous amines from first-principles studies: recent progress and remaining challenges // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. № 24. P. 6887–6899. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.7b00213
- 34. Blauwhoff P.P.M., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions // Chemical Engineering Science. 1984. V. 39. № 2. P. 207–225. https://doi. org/10.1016/0009-2509(84)80021-4
- 35. Ma'mun S., Svendsen H.F., Hoff K.A., Juliussen O. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture // Energy Conversion and Management. 2007. V. 48. № 1. P. 251–258. https://doi.org/10.1016/j. enconman.2006.04.007
- 36. Liao C.-H., Li M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine // Chem. Engineering Science. 2002. V. 57. № 21. P. 4569–4582. https://doi. org/10.1016/S0009-2509(02)00395-0
- Hossain M.M., de Lasa H.I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations, a review // Chem. Engineering Science. 2008. V. 63. P. 4433–4451. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.028
- Jones C.W. Capture from dilute gases as a component of modern global carbon management // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2011. V. 2. P. 31–52. https://doi.org/10.1146/annurevchembioeng-061010-114252
- Rashid H., Khan K., Yaseen M., Umar M.N. Solvent degradation in 8 capture process from power plant flue gas // Theoretical and Experimental Chemistry. 2014. V. 49. № 6. P. 371–375. https://doi.org/10.1007/s11237-014-9337-y
- 40. *Zhang Z., Yao Z.-Z., Xiang S., Chen B.* Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture

and separation // Energy Environ. Science. 2014. V. 7. P. 2868–2899. https://doi.org/10.1039/C4EE00143E

- Lu X., Jin D., Wei S., Wang Z., An C., Guo W. Strategies to enhance CO₂ capture and separation based on engineering absorbent materials // J. of Materials Chemistry A. 2015. V. 3. P. 12118–12132. https://doi. org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9
- Choi S., Drese J.H., Eisenberger P.M., Jones C. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air // Environ. Science Technology. 2011. V. 45. № 6. P. 2420–2427. https://doi. org/10.1021/es102797w
- Goeppert A., Czaun M., May R.B., Prakash G.K.S., Olah G.A., Narayanan S.R. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent // J. of the American Chemical Society. 2011. V. 133. № 50. P. 20164–20167. https://doi.org/10.1021/ ja2100005
- 44. Goeppert A., Zhang H., Czaun M., May R.B., Prakash G.K.S., Olah G.A, Narayanan S.R. Easily regenerable solid adsorbents based on polyamines for carbon dioxide capture from the air // ChemSus Chem. 2014. V. 7. № 5. P. 1386–1397. https://doi.org/10.1002/ cssc.201301114
- Belmabkhout Y., Serna-Guerrero R., Sayari A. Aminebearing mesoporous silica for CO₂ removal from dry and humid air // Chemical Engineering Science. 2010.
 V. 65. № 11. P. 3695–3698. https://doi.org/10.1016/j. ces.2010.02.044
- 46. Serna-Guerrero R., Belmabkhout Y, Sayari A. Modeling CO₂ adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model // Chem. Engineering J. 2010. V. 161. № 1–2. P. 173–181. https:// doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.024
- Qi G., Fu L., Choi B.H., Giannelis E.P. Efficient CO₂ sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores // Energy Environ. Science. 2012. V. 5. P. 7368–7375. https://doi.org/10.1039/c2ee21394j
- Titinchi J.J.S., Piet M., Abbo H.S., Bolland O., Schwieger W. Chemically modified solid adsorbents for CO₂ capture // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 8153–8160. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.337
- Dantas T.L.P., Luna F.M.T., Silva I.J. jr., de Azevedo D.C.S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Moreira F.P.M. Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed // Chem. Engineering J. 2011. V. 169. P. 11–19. https://doi.org/10.1016/j. cej.2010.08.026
- Kowles G.P., Graham J.V., Delaney S.W., Chaffe A.L. Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents // Fuel Processing Technology. 2005. V. 86. № 14–15. P. 1435–1448. https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2005.01.014

- Rashidi A., Yusup S., Hameed B.H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon // Energy. 2013. V. 61. P. 440–446. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.050
- Xu Y., Goh K., Wang R., Bae T.-H. A review on polymerbased membranes for gas-liquid membrane contacting processes: Current challenges and future direction // Separation and Purification Technology. 2019. V. 229. P. 115791. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115791
- 53. Bougie F., Iliuta M.C. Stability of aqueous amine solutions to thermal and oxidative degradation in the absence and the presence of CO₂ // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2014. V. 29. P. 16–21. https://doi. org/10.1016/j.ijggc.2014.07.008
- Dugay J., Bontemps D., Louis-Louisy M., Vial J. Analytical methods for the monitoring of postcombustion CO₂ capture process using amine solvents: A review // Int. J. of Greenhouse Gas Control. 2018. V. 72. P. 138–151. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.014
- 55. Conway W., Bruggink S., Beyad Y., Luo W., Melián-Cabrera I., Puxty G., Feron P. CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for postcombustion capture processes // Chem. Engineering Science. 2015. V. 126. P. 446–454. https://doi. org/10.1016/j.ces.2014.12.053
- Kierzkowska-Pawlak H. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous N,N-diethylethanolamine and its blend with N-(2-aminoethyl)ethanolamine using a stirred cell reactor // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2015. V. 37. P. 76–84. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.002
- Osagie E., Biliyok C., Di Lorenzo G., Manovic V. Process modelling and simulation of degradation of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) capture plant // Energy Procedia. 2017. V. 114. P. 1930–1939. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2017.03.1324
- Liang Y., Liu H., Rongwong W., Liang Z., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Solubility, absorption heat and mass transfer studies of CO₂ absorption into aqueous solution of 1-dimethylamino-2-propanol // Fuel. 2015. V. 144. P. 121–129. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2014.11.098
- Hadri E.L.N., Quang D.V., Abu-Zahra M.R.M. Study of Novel Solvent for CO₂ Post-combustion Capture // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 2268–2286. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2015.07.414
- 60. Jamal A., Meisen A., Lim C.J. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-II: Experimental results and parameter estimation //

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

308

Chemical Engineering Science. 2006. V. 61. № 19. P. 6590–6603. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.047

- Wang T., Jens K.-J. Oxidative degradation of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent for post combustion CO₂ capture // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2012. V. 51. № 18. P. 6529–6536. https://doi.org/10.1021/ie300346j
- Wang T., Jens K.-J. Oxidative degradation of AMP/ MEA blends for post-combustion CO₂ capture // Energy Procedia. 2013. V. 37. P. 306–313. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2013.05.116
- Wang T., Jens K.-J. Oxidative degradation of aqueous PZ solution and AMP/PZ blends for post-combustion carbon dioxide capture // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2014. P. 24. V. 98–105. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2014.03.003
- 64. Rabensteiner M., Kinger G., Koller M., Gronald G., Unterberger S., Hochenauer C. Investigation of the suitability of aqueous sodium glycinate as a solvent for post combustion carbon dioxide capture on the basis of pilot plant studies and screening methods // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2014. V. 29. P. 1–15. https:// doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.07.011
- 65. Шнайдер Р., Кюттель Д., Кинцль М., Йох Р., Фишер Б.П. Поглотительный раствор для абсорбции диоксида углерода и способ ускорения абсорбции посредством диоксида германия. // Патент РФ № 2638663. Опубликован 2017.12.15.
- Furusho Y, Endo T. Reversible capture and release of carbon dioxide by binary system of polyamidine and polyethylene glycol // Polymer Bulletin. 2017. V. 74. P. 1207–1219. https://doi.org/10.1007/s00289-016-1772-6
- Aoyagi N., Endo T. CO₂ capture capacity of five- and six-membered cyclic amidines bearing silatranyl group under dry conditions // Tetrahedron. 2017. V. 73. № 12. P. 1529–1533. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.01.012
- 68. Heldebrant D.J., Jessop P.G., Thomas C.A., Eckert C.A., Liotta C.L. The reaction of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide // J. Organic Chemistry. 2005. V. 70. № 13. P. 5335–5343. https://doi. org/10.1021/jo0503759
- 69. *Qi Z., Cussler E.L.* Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid // J. of Membrane Science. 1985. V. 23. № 3. P. 321–322. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83149-X
- 70. Qi Z., Cussler E.L. Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid // J. of Membrane Science. 1985. V. 23. № 3. P. 333. https://doi. org/10.1016/S0376-7388(00)83149-X
- 71. Chabanon E., Kimball E., Favre E., Lorain O., Goetheer E., Ferre D., Gomez A., Broutin P. Hollow fiber membrane contactors for post-combustion CO₂ capture: A scale-up study from laboratory to pilot plant // IFP

Energies Nouvelles. 2014. V. 69. № 6. P. 1035–1045. https://doi.org/10.2516/ogst/2012046

- 72. Zaidiza D.A., Belaissaoui B., Rode S., Favre E. intensification potential of hollow fiber membrane contactors for CO₂ chemical absorption and stripping using monoethanolamine solutions // Separation and Purification Technology. 2017. V. 188. P. 38–51. https:// doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.074
- 73. Teramoto M., Kitada S., Ohnishi N., Matsuyama H., Matsumiya N. Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution // J. of Membrane Science. 2004. V. 234. № 1–2. P. 83–94. https://doi. org/10.1016/j.memsci.2003.12.023
- 74. Fang M., Wang Z., Yana S., Cen Q., Luo Z. CO₂ desorption from rich alkanolamine solution by using membrane vacuum regeneration technology // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2012. V. 9. P. 507–521. https:// doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.013
- Okabe K., Kodama S., Mano H., Fujioka Y. Separation and recovery of carbon dioxide by a membrane flash process utilizing waste thermal energy // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 1281–1288. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.168
- 76. Lv P.P., Wang F., Guo Y.H., Tang H.Y. CO₂ desorption by hydrophilic PTFE hollow fiber membranes via a membrane flash process // Key Engineering Materials. 2015. V. 671. P. 293–299. https://doi.org/10.4028/www. scientific.net/KEM.671.293
- 77. Franco J.A., Montigny D., Kentisha S.E., Perera J.M., Stevens G.W. Effect of amine degradation products on the membrane gas absorption process // Chemical Engineering Science. 2009. V. 64. № 18. P. 4016–4023. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.012
- Kazuhiro Okabe, Satoshi Kodama, Hiroshi Mano, Yuichi Fujioka. Separation and recovery of carbon dioxide by a membrane flash process utilizing waste thermal energy // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 1281– 1288. https:// doi.org 10.1016/j.egypro.2009.01.168
- 79. Teramoto M., Kitada S., Ohnishi N., Matsuyama H., Matsumiya N. Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution // J. of Membrane Science. 2004. V. 234. № 1–2. P. 83–94. https://doi. org/10.1016/j.memsci.2003.12.023
- Teramoto M., Ohnishi N., Takeuchi N., Kitada S., Matsuyama H., Matsumiya N., Mano H. Separation and enrichment of carbon dioxide by capillary membrane module with permeation of carrier solution // Separation and Purification Technology. 2003. V. 30. № 3. P. 215– 227. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00144-2
- 81. *Kianfar E., Pirouzfar V., Sakhaeinia H.* An experimental study on absorption/stripping CO₂ using mono-ethanol

amine hollow fiber membrane contactor // J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. V. 80. P. 954–962. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.017

- Koonaphapdeelert S., Wu Z., Li K. Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors // Chemical Engineering Science. 2009. V. 64. № 1. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.010
- 83. Koonaphapdeelert S., Li K. Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane // J. of Membrane Science. 2007. V. 291. № 1-2. P. 70-76. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2006.12.039
- Koonaphapdeelert S., Tan X., Wu Z., Li K. Solvent distillation by ceramic hollow fibre membrane contactors // J. of Membrane Science. 2008. V. 314. № 1–2. P. 58–66. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.022
- 85. Takahashi N., Matsuzaki K., Funai T., Wada T., Fukunaga H., Takatsuka T., Mano H. Effects of membrane

properties on CO₂ desorption from chemical absorbents using a membrane flash process // Energy Procedia. 2013. V. 37. P. 1060–1066. https://doi.org/10.1016/j. egypro.2013.05.202

- Guo Y. Long-term stability of polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes for CO₂ capture // Energy Fuels. 2015. V. 30. P. 492–503. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.5b01789
- 87. Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Grushevenko E.A., Volkov A.V. Effect of composition and structure of aqueous monoethanolamine solutions on carbon dioxide sorption and desorption in purification of gas mixtures // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91. № 5. P. 813–821. https://doi.org/10.1134/S1070427218050129
- Мельников Е.Я. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 235 с.